

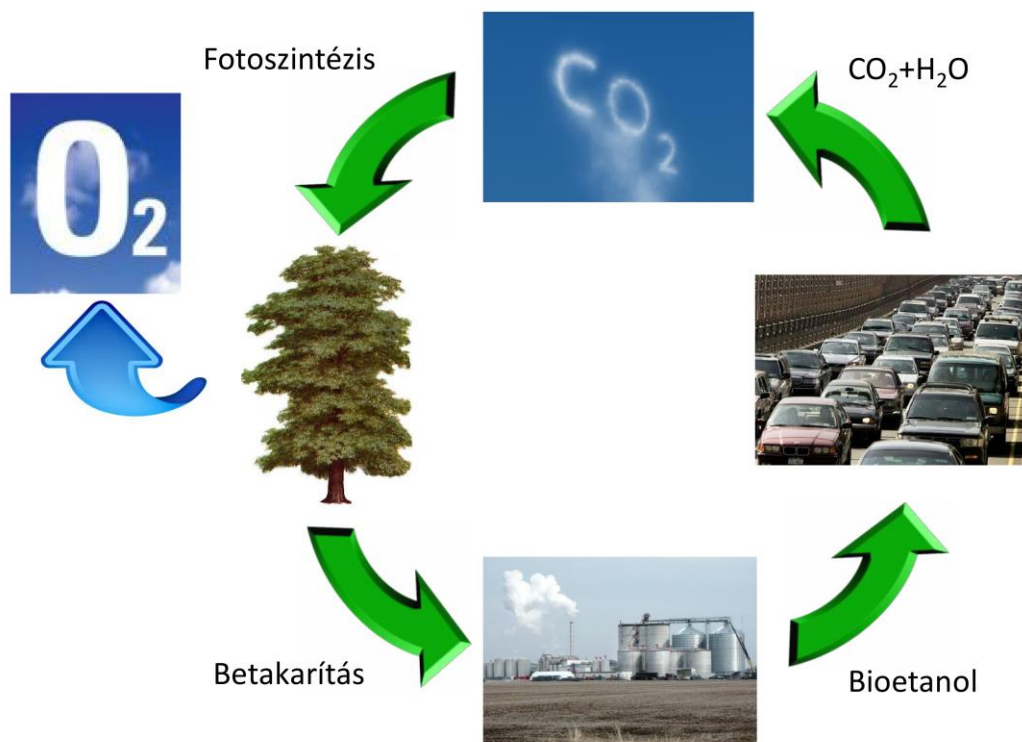
## Bioetanol – a megújuló energiaforrás

A Föld lakossága naponta mintegy 11 millió tonna olajat használ fel autók mozgatására, használati cikkek előállítására, épületek fűtésére. A földfelszín alatt - becslések szerint - még 200-300 évig elegendő olaj- és széntartalékok vannak, azonban ezek feltárása és kitermelése a jövőben egyre drágább lesz.

Fűből, fából üzemanyag

A lignocellulóz alapú bioetanol-előállítás révén elkerülhető a cukor- és keményítő-alapú alkoholgyártás által felvetett dilemma: „élelmiszer vagy üzemanyag ?“

A folyamatosan növekvő létszámú emberiség energiaigénye 2025-re várhatóan a jelenlegi másfélszeresére nőhet. A biomassza-energia biológiai folyamatok során raktározódik el a növényekben. A biomasszát több lépésen keresztül folyadék halmazállapotú etanollá lehet átalakítani, ezzel hozzájárulva a fosszilis tüzelő- és üzemanyagok felhasználásának csökkentéséhez. Az üzemanyag-alkohol előállítása folyamatosan megújuló biomassza anyagokból történik. Felhasználásuk alapelve az, hogy az autókban a bioetanolból keletkező szén-dioxid egy körforgás részeként - a növények fotoszintézisének hatására - újra a biomassza részévé alakul át, amiből pedig ismét alkoholt lehet előállítani.



A bioetanol felhasználás alapelve

A növény nem tesz különbséget az etanolból és a benzinből származó szén-dioxid között. A felhasználási elv szerint a fosszilis üzemanyagok elégetésének hatására egy „újabb adag” üvegházhatást okozó gáz kerül a környezetbe, míg a bioetanolt elégetve csak azt a szén-

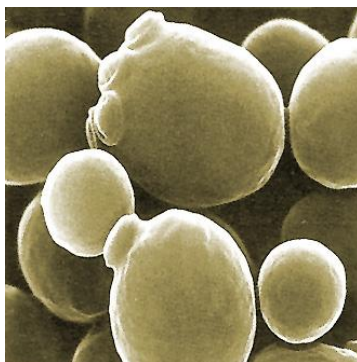
dioxid mennyiséget juttatjuk vissza a légkörbe, amit az előállításához felhasznált növény az élete során a levegőből megkötött, illetve ami a gyártási folyamat alatt képződik. Természetesen az etanol elégetése és egy fa kifejlődése nem azonos időskálán megy végbe.

„Kis mértékben gyógyszer, nagymértékben orvosság!” – tartották a bölcs öregek az alkohorról. Azonban arra még ők sem gondoltak, hogy egyszer üzemanyag formájában fogja szolgálni az unokáikat. Az ötlet, hogy növényeket használjunk folyékony üzemanyag előállítására, mégsem újkeletű. Henry Ford T-modellje eredetileg etanollal üzemelt, és Rudolf Diesel a róla elnevezett motort is úgy tervezte, hogy növények terméseiből sajtolt olaj lesz a hajtóanyaga. Brazíliában 1929 óta kevernek etanolt a benzinhoz. Manapság a benzinkutak nagy részén hozzájuthatunk a bioetanolhoz. Tankolhatjuk tisztán, illetve benzinhoz keverve különböző arányban. Magyarországon 2007 óta használhatunk E85-ös üzemanyag-keveréket, amely 85 % etanolból és 15 % benzínből áll. A keverék lényegesen növeli az autó teljesítményét, de ehhez nagyobb fogyasztás is társul, hiszen az etanol a benzín energiataralmának 70 %-val rendelkezik. A normál belső égésű motorral rendelkező autók ezt a keveréket csak benzinhoz fele-fele arányban keverve képesek hasznosítani. E85-ös keverék üzemanyag tankolásához speciális, de nem túl drága átalakítások szükségesek egy hagyományos gépjárműben.

De mitől *bio* a bioetanol? Bioetanolnak alapvetően a mezőgazdasági eredetű nyersanyagokból (cukor- és keményítő tartalmú anyagokból) és biomasszából biológiai úton előállított etil-alkoholt nevezzük, viszont szűkebb értelemben magát az üzemanyag-alkoholt jelenti, melynek etanoltartalma legalább 99,95 térfogatszázalék. A világ etanol termelésének mintegy 95 %-át állítják elő biotechnológiai módszerek segítségével. Szintetikus úton etilén és víz savkatalizált (híg kénsavas) reakciójával állítható elő elő, de ez a technológia mára szinte teljesen visszaszorult:



A biotechnológiai folyamatok a közönséges pékélesztőt (*Saccharomyces cerevisiae*) használják fel anaerob körülmények között arra, hogy a reakcióegyenlet szerint cukorból etil-alkoholt és melléktermékként széndioxidot fermentáljanak. Ilyen módon állítják elő a legkedveltebb szeszes italokat: a bort és a sört is (lásd: „Borkémia” és „A sör kémiaja” című cikkeinket a Kémiai Panoráma 5. számában):



A pékélesztő (*Saccharomyces cerevisiae*)

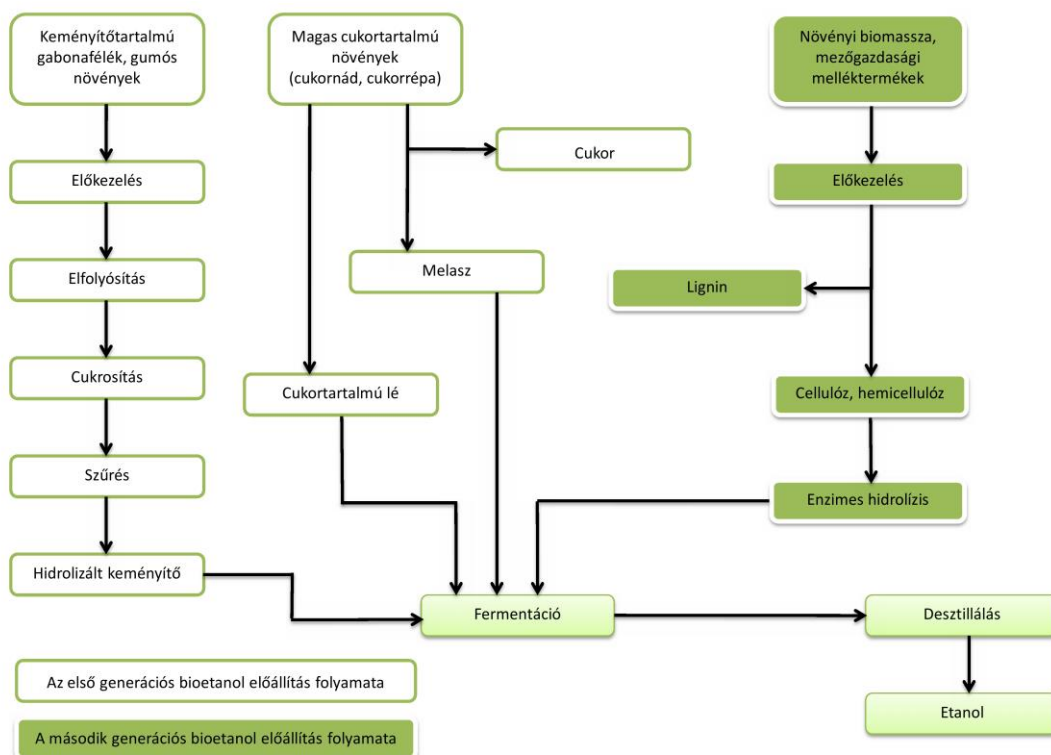


Érdekesség, hogy az élesztő aerob körülmények között is képes cukorból alkoholt előállítani, viszont csak bizonyos cukorkoncentráció felett.

Természeti katasztrófák és társadalmi változások sora sürgeti a fosszilis üzemanyagok használatának mérséklését. A világ olajfüggőségben szenved, az éves széndioxid kibocsátás 2,1 gigatonna. A benzint, a gázolajat és a kerozint minden oldalról támadják környezeti hatásai miatt. Az olaj nem csak gazdasági probléma, hanem biztonsági kockázatot is jelent a többi használati cikkre és az élelmiszerárakra gyakorolt hatása miatt.

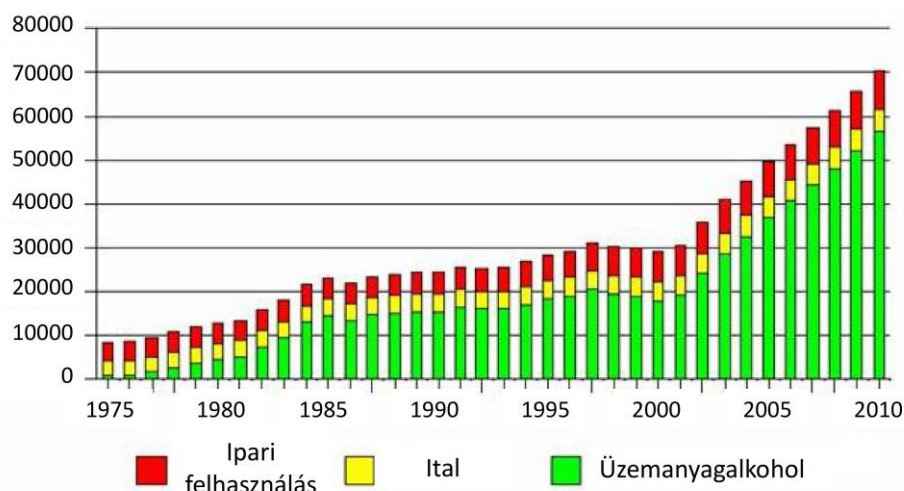
## Cukor és keményítő alapú bioetanol-gyártás

Az első generációs bioetanol-előállítás cukortartalmú növények (cukorrépa, cukornád, cukorcirok) magas cukortartalmú préslevéből és olyan gabonafélék (kukorica, búza) szemterméseiből történik, melyek keményítőtartalma eléri a 60-65 %-ot.



Az első generációs (cukor és keményítő alapú) és a második generációs (lignocellulóz alapú) bioetanol-előállítás folyamatábrája

A cukor és keményítő alapú alkohol-gyártás nagyléptékű fejlődése nagyban hozzájárult az élelmiszerárak emelkedéséhez és az erdőirtáshoz. Az USA 2007-ben 375 ezer négyzetkilométernyi területen termesztett kukoricát, – melynek nagy részéből bioetanolt állítottak elő – ami 2010-re 73 %-kal emelte meg az étkezési kukorica árát. Az éves bioetanol-előállítás 2000-ben 30 milliárd liter volt világszerte. Ez az érték 2010-re elérte a 70 milliárd litert.

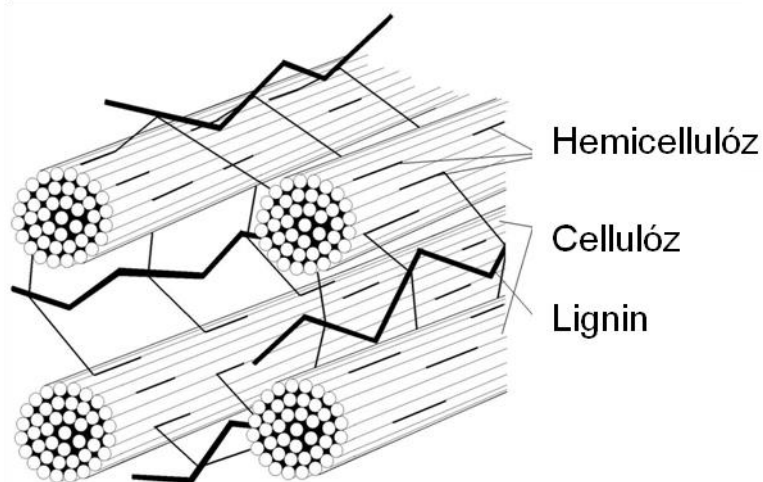


A világ etanol-termelésének és -felhasználásának alakulása (millió literben) 1975-től napjainkig

A keményítő a növények tartalék tápanyaga. A bioetanol-gyártás első lépéseként a nyersanyagot megőrlik, majd a „darából” vizes szuszpenziót készítenek. Ezután következik az elfolyósítás: a keményítő szuszpenziót 100-170 °C-ra melegítik fel, és ott tartják néhány percig. Ennek eredményeként az egyébként vízzoldhatatlan keményítő szemcsék felbomlanak, és a poliszacharidok részlegesen lebomlanak. A hőkezelt szuszpenziót átvezetik az enzimes hidrolízis helyszínére, az elfolyósító kádba, ahol mintegy 90 °C-os hőmérsékleten  $\alpha$ -amiláz enzimet adagolnak hozzá. Az  $\alpha$ -amiláz a keményítőláncokat tartalmazó szuszpenzióból az  $\alpha(1-4)$  kötések felbontása révén maltodextrineket és maltóz molekulákat tartalmazó hidrolizátumot készít. Ennek hatására az elfolyósítás alatt jelentősen csökken a szuszpenzió viszkozitása. Az etanol-előállítás következő lépése a cukrosítás, amit a glükóamiláz enzim végez. Az enzim 1-3 nap alatt magas glükóztartalmú sziruppá alakítja a szuszpenziót. A glükóz molekulák a fermentáció folyamán anaerob körülmények között pékélesztő segítségével megfelelő körülmények mellett etanollá alakulnak. A képződött 10 tömegszázalékos etanol tartalmú fermentlé desztillációval töményíthető (töményebb alkoholkoncentráció mellett az élesztő nem életképes). Az itt leírt technológiai folyamatban az enzimes hidrolízis és a fermentációs lépés időben és térben elkülönülve játszódik le (SHF = Separated Hydrolysis and Fermentation) ellentétben azzal a módszerrel, amikor a cukrosítás és fermentáció egy lépésben megy végbe (SSF = Simultaneous Saccharification and Fermentation).

### Lignocellulóz alapú bioetanol-előállítás

Az élelmiszerárak drágulása az első generációs bioetanol-gyártásnak is köszönhető. Ez a gazdasági jelenség nem következett volna be, ha az etanolt kizárólag a növények emberi és állati fogyasztásra alkalmatlan részéből állították volna elő. A növényi biomassa három alapvető alkotóból áll: cellulóz, hemicellulóz és lignin.



A három komponens miatt a biomassza anyagokat lignocellulózoknak is nevezik. A második generációs (lignocellulóz alapú) bioetanol-előállítás nyersanyag spektruma a biomassza anyagok sokfélesége miatt széles. Évente több mint 40 millió tonna emberi fogyasztásra alkalmatlan növényi rész, fakitermelésből származó forgács, búzaszalma, kukoricaszár és levél kerül a szeméttelpekre, vagy a komposztba. Ezekből több – folyamatosan fejlődő és egyre hatékonyabb – technológiai lépésen keresztül üzemanyag-alkohol lehetne előállítani, ezáltal megtakarítva az élelmiszerkészlet jelentős részét. A lignocellulóz alapú bioetanol-előállítás révén elkerülhető az első generációs alkoholgyártás által felvetett dilemma: „élelmiszer vagy üzemanyag”. A legnagyobb probléma jelenleg a második generációs bioetanol aránylag magas előállítási költsége az első generációs alkohollal és a fosszilis üzemanyagokkal szemben.

A lignocellulóz alapú gyártás egyik legígéretesebb útja az enzimes út. Neve arra utal, hogy a poliszacharidok egyszerű cukrokká bontása enzimekkel történik. A folyamat első lépéseként az aprított nyersanyagot híg savval, lúggal, vagy éppen gőzrobbantással tárják fel. Ez azért szükséges, mert a lignocellulózokban a cellulózfibrillákat hemicellulóz és lignin veszi körül, védelmet biztosítva számukra a cellulózt lebontó mikroorganizmusokkal szemben. Az előkezelés ezt a komplex struktúrát szünteti meg, növelve a cellulóz szabad felületét, ahol a hidrolízis során az enzim hozzáköt a szubsztrátjához. A cellulóz glükózzá bontása során a celluláz enzimkomplexet alkalmazzák. Három fő alkotói: endoglükánázok, cellobiohidrolázok és  $\beta$ -glükózidázok. Míg az endoglükánázok a cellulózláncok belső régióit támadják, és különböző glükóz tagszámú oligomereket szabadítanak fel, addig a cellobiohidrolázok a láncvégekről hasítanak le cellobióz molekulákat. A  $\beta$ -glükózidázok a cellulózbontás utolsó lépését katalizálják (lásd folyamatábrát). Hatásukra a cellobióz dimer két glükózra esik szét. A lignocellulóz alapú etanol-előállítás is történhet SHF és SSF technológia szerint.

Ha a második generációs etanol-előállítást kombinálni tudjuk a termőföld használatának hatékonyabb stratégiájával, növekvő mezőgazdasági hozammal és a nyersanyagul szolgáló növényi fajok (gyorsan növekvő, kevés ásványi anyagot felvevő energianövények) megfelelő kiválasztásával, akkor nem kell választanunk élelmiszer és üzemanyag között. Gyorsan növekvő fűzfa vagy nyárfa fajok képesek szennyezett talajon is fejlődni. Ezek a fák gyorsabban alakítják át a levegő  $\text{CO}_2$  tartalmát, így nagyobb biomassza hozamot biztosítanak és a talaj szennyezettségét is csökkenthetik. Évelő fűvek, mint az energianád vagy a vesszősköles is a jelöltek között vannak.





A vesszősköles a lignocellulóz alapú bioetanol gyártás egyik kiváló alapanyaga lehet

Ezek kevés vizet és ásványi anyagot raktároznak, ezért a talaj javítására csak kis mennyiségben kell műtrágyákat alkalmazni. De a mezőgazdasági melléktermékek felhasználásának is megvannak a maga korlátai. Ha például a kukoricaszárak több mint 40 %-át takarítanák be a földekről, és lecsökkenne a visszaforgatott mennyiség, akkor a talaj minősége romlásnak indulna. Probléma a biomassa szállításának gazdaságos lebonyolítása is. Egyik megoldás lehet kisebb telepek építése, így a nyersanyag beszállítási sugara csökken, viszont a kisebb kapacitású üzem nagyobb fajlagos költségeket is jelent. A lignocellulóz alapú alkoholgyártásnak mintegy fél évszázados hátránya van az első generációval szemben, még időre van szüksége, hogy versenyképes legyen, azonban biztató jelek már mutatkoznak.

Hatékonyabb enzimekkel csökkenthető lenne a folyamat vegyszer-, költség- és időigénye. Léteznek alternatív lehetőségek (termesz beleiben található mikrobák, vagy a fa törzsén fejlődő rothasztó gombák), csak annyi a feladat, hogy megtaláljuk a módját, hogyan lehet ezeket ipari léptékben alkalmazni. A fűrészszkák úgy képesek fákkal táplálkozni, hogy a tápcsatornáikban nincs mikrobiális élet. Azon is dolgoznak a kutatók, hogy megtalálják a géneket, amelyek felelősek a celluláz enzimrendszer tagjainak termelődéséért és az optimális összetétel kialakításáért. A vegyszerek között is vannak lehetőségeink: bizonyos ionos folyadékok (sók, melyek szobahőmérsékleten folyékonyak) képesek áthatolni a ligninen, és elfolyósítani a biomasszát. A folyamat mechanizmusa még nem teljesen ismert. N,N-dimetil-acetamid és lítium-klorid tartalmú ionos folyadék képes kémiai módosítás nélkül kioldani a cellulózt. Az alternatív lehetőségek között szerepel a 2,5-dimetilfurán (DMF) üzemanyagként történő alkalmazása, amit szintén biomasszából állítanak elő, és az energiasűrűsége (MJ/kg) 40 %-kal nagyobb, mint az etanolé. Nagy hátránya, hogy bőr- és légúti irritációt okoz.

### **A jelen és a jövő**

Hol tartunk most? A forma 1-es versenyautók csak olyan benzint használhatnak, amelynek legalább 5,75 %-a megújuló növényi biomasszából származik. Az amerikai légierő pilótája egy F-22 Raptor típusú vadászgéppel a hangsebesség másfélszeresét meghaladó sebességet ért el kőolajból származó üzemanyag és a sárga repceből készült bioüzemanyag 1:1 arányú keveréke segítségével. Ezek jó példái annak, hogy egyes bioüzemanyagok képesek kielégíteni az üzemanyagokkal szemben támasztott igényeket, az élelmiszer-termelés csökkentése nélkül.

A kormányok dollármilliárdokat fektetnek a bioüzemanyagokba. Európában 2020-ra a közlekedésben felhasznált bioüzemanyagok hányadát 10 %-ra növelnék, és 2050-re a világban ezek felhasználásának arányát 27 %-ra szeretnék emelni, a légi közlekedésben csak megújuló forrásból származó folyadék halmazállapotú üzemanyagot használnának. Európában és az Egyesült Államokban az állami támogatásoknak köszönhetően eddig 175 millió liter/év kapacitású bioetanol üzem épült, és jelenleg 1,9 milliárd liter/év kapacitású etanol-gyár áll építés, vagy tervezés alatt. A tíz éve elkezdett ösvényen haladva az első generációs bioüzemanyag-előállításnál ígéretesebb a lignocellulóz alapú bioetanol-gyártás. Az energia más megújuló forrásai – mint a nap és a szél – hozzájárulnak az elektromos hálózat kapacitásának növeléséhez, de a járművek nagy többsége folyékony üzemanyaggal közlekedik, és ez így lesz még nagyon sokáig. „Könnyű mondani, hogy a bioetanol rossz, de akkor alternatívaként használjuk tovább a fosszilis üzemanyagot?” A bioüzemanyagoknak fontos szerepük van a világ energiaigényének ellátásában. Megfelelő technológiával, óvatos földhasználattal és a nyersanyagok mérlegelt felhasználásával elérhető hogy tankolni is tudjunk, és élelmezési problémáink se legyenek.

**Sebestyén Zoltán, Barta Zsolt, Jakab Emma**

Irodalom:

Peter Farley: Next generation biofuels. Nature. 2011;474:S2-S5.

Duncan Graham-Rowe: Beyond food versus fuel. Nature. 2011;474:S6-S8.

Katharine Sanderson: A chewy prolem. Nature. 2011;474:S12-S14.

Martin Robbins: Fuelling politics. Nature. 2011;474:S22-S24.